

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-293941
(P2002-293941A)

(43) 公開日 平成14年10月9日 (2002.10.9)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード* (参考)
C 0 8 G 77/54		C 0 8 G 77/54	4 F 0 7 1
C 0 8 J 5/18	C F H	C 0 8 J 5/18	C F H 4 J 0 3 5
// C 0 8 L 83:14		C 0 8 L 83:14	

審査請求 有 請求項の数 9 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2001-99092(P2001-99092)

(22) 出願日 平成13年3月30日 (2001.3.30)

(71) 出願人 397040605

クラリアント ジャパン 株式会社
東京都文京区本駒込二丁目28番8号 文京
グリーンコート センターオフィス9階

(72) 発明者 田代 裕治

静岡県小笠郡大東町千浜3810 クラリアン
ト ジャパン 株式会社内

(74) 代理人 100108350

弁理士 鐘尾 宏紀 (外1名)

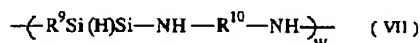
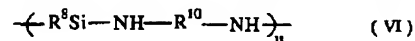
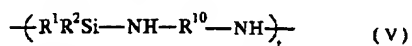
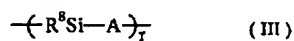
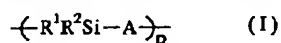
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ケイ素含有共重合ポリマー及びその製造方法

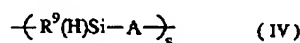
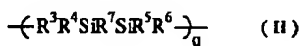
(57) 【要約】

【目的】 大気中での硬化によっても高耐熱性、高光透過率、低い比誘電率を有し、機械的強度も強く、可撓性を示すポリマーを得る。

【構成】 数平均分子量が500~1,000,000で



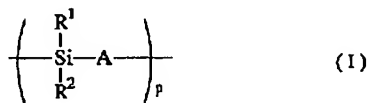
あり、ポリマー中にS-iO結合を含み、かつ少なくとも下記一般式 (I) 及び (II)、更に必要であれば (III) ~ (VII) で表される構造単位を含むケイ素含有共重合ポリマー及びその製造方法。

(上式中、R¹~R⁶、R⁸及びR⁹は、それぞれ独立にアルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルキルアミノ基、アルキルシリル基又はアルコキシ基であり、R⁷は二価の基、R¹⁰は二価の芳香族基であり、AはNH又はOである。)

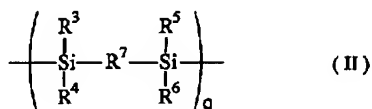
【特許請求の範囲】

【請求項1】数平均分子量が500～1,000,000であり、少なくとも下記一般式(I)及び(II)で表される構造単位を含むことを特徴とするケイ素含有共重合ポリマー。

【化1】



【化2】



〔上式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 は、それぞれ独立にアルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルキルアミノ基、アルキルシリル基又はアルコキシ基であり、 R^7 は二価の基であり、AはNH又はOである。また、構造単位(I)及び(II)はランダムであり、それぞれのモル比p及びqは、

$$q/(p+q)=0.01\sim0.99$$

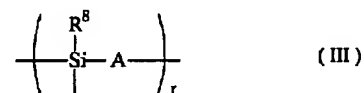
であり、ポリマー中のSi-O結合及びSi-N結合の割合は、

$$Si-O/(Si-N+Si-O)=0.01\sim0.99$$

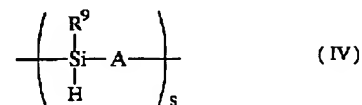
である。〕

【請求項2】ケイ素含有共重合ポリマーが更に下記一般式(III)及び(IV)の少なくとも一種の構造単位を含むことを特徴とする請求項1記載のケイ素含有共重合ポリマー。

【化3】



【化4】

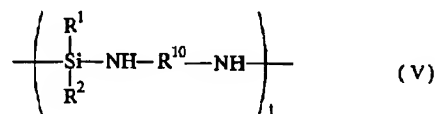


〔上式中、 R^8 及び R^9 は、それぞれ独立にアルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルキルアミノ基、アルキルシリル基又はアルコキシ基であり、AはNH又はOである。また、ポリマー中の構造単位(I)から(IV)はランダムであり、それぞれのモル比p、q、r及びsは以下の関係をとる。 $q/(p+q+r+s)=0.01\sim0.99$ 〕

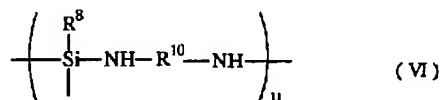
【請求項3】ケイ素含有共重合ポリマーが更に下記一般式(V)、(VI)及び(VII)の少なくとも一種の構造

単位を含むことを特徴とする請求項1又は2記載のケイ素含有共重合ポリマー。

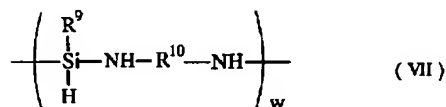
【化5】



【化6】



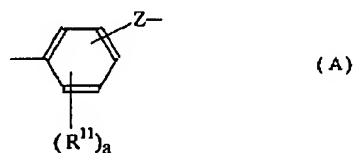
【化7】



〔上式中、 R^1 、 R^2 、 R^8 及び R^9 は、それぞれ独立にアルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルキルアミノ基、アルキルシリル基又はアルコキシ基であり、 R^{10} は二価の芳香族基である。また、構造単位(V)～(VII)はランダムである。〕

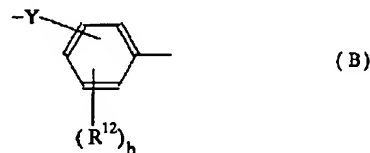
【請求項4】前記二価の芳香族基がアラルキレン基、ナフチレン基又は下記一般式(A)で表される基であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のケイ素含有共重合ポリマー。

【化8】



〔上式中、 R^{11} はハロゲン原子又は低級アルキル基、aは0～4の整数、Zは直接結合しているか又は下記一般式(B)で表される基である。〕

【化9】



〔式中、 R^{12} はハロゲン原子又は低級アルキル基、bは0～4の整数、Yは直接結合しているか又は二価の基である。〕

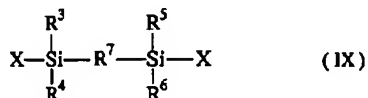
【請求項5】下記一般式(VIII)で表されるオルガノポリハロシランと下記一般式(IX)で表されるジシリル化合物とを少なくとも含む混合物を、適切な溶媒に分散させた水と反応させ、その後アンモニアとの反応を実施し

て未反応のハロシランを完全に反応させることを特徴とする請求項1記載のケイ素含有共重合ポリマーの製造方法。

【化10】



【化11】



(上式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 は、それぞれ独立にアルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルキルアミノ基、アルキルシリル基又はアルコキシ基であり、 R^7 は二価の基であり、 X はハロゲン原子である。)

【請求項6】請求項5に記載のケイ素含有表重合ポリマーの製造方法において、前記一般式(VIII)で表されるオルガノポリハロシラン及び一般式(IX)で表されるジシリル化合物を含む混合物が、更に下記一般式(X)及び/又は一般式(XI)で表されるオルガノポリハロシランを含む請求項2記載のケイ素含有共重合ポリマーを製造するものであることを特徴とするケイ素含有共重合ポリマーの製造方法。

【化12】

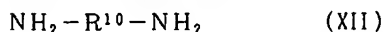


【化13】



(上式中、 R^8 及び R^9 は、それぞれ独立にアルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルキルアミノ基、アルキルシリル基又はアルコキシ基であり、 X はハロゲン原子である。)

【請求項7】反応の第一段階において、前記一般式(VI)で表されるオルガノポリハロシラン及び一般式(IX)で表されるジシリル化合物を含む混合物を、下記一般式(XII)で表されるジアミンと反応させ、次いで適切な溶媒に分散させた水とを反応させ、その後アンモニアとの反応を実施して未反応のハロシランを完全に反応させることを特徴とする請求項3記載のケイ素含有共重合ポリマーの製造方法。



(式中、 R^{10} は二価の芳香族基である。)

【請求項8】前記一般式(VIII)で表されるオルガノポリハロシラン及び一般式(IX)で表されるジシリル化合物を含む混合物が、更に前記一般式(X)及び/又は一般式(XI)で表されるオルガノポリハロシランを含むことを特徴とする請求項6又は7記載のケイ素含有共重合ポリマーの製造方法。

【請求項9】請求項1～4のいずれかに記載のケイ素含有共重合ポリマーからなるフィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は新規なケイ素含有共重合ポリマー及びその製造方法、更にはこの新規なケイ素含有共重合ポリマーにより形成された耐熱性で透明性に優れ、比誘電率が低く、可撓性及び機械的強度に優れたフィルムに関する。また、本発明の新規なケイ素含有共重合ポリマーは、フィルムの他、耐熱コーティング、プラズマディスプレイパネル(PDP)用誘電体層、半導体層間絶縁膜等の耐熱性及び透明性更には低誘電率が要求される部位に幅広く利用できる。特に、本発明のケイ素含有共重合ポリマーは、大気中での硬化後の透明性が優れ、比誘電率を低くすることができるため、PDP用誘電体層材料として好適である。

【0002】

【従来の技術】耐熱性高分子に関しては、Rochoらによりシリコンが合成されて以来、フッ素系材料、ポリイミドベンダゾール、芳香族ポリアミド、ポリイミド等の芳香族・複素環高分子が研究されてきている。更に近年、宇宙・航空分野の発達に伴ない耐熱性の要求が高まり、芳香族・複素環系高分子において研究の進展が見られ、芳香族ポリイミドの改良が進められている。またこの他に、ポリボロシロキサン、ポリチタノシロキサンのように主鎖がSi、Ti、Bなどの金属元素とO、Nなどからなる有機金属ポリマーが研究されている。

【0003】近年さまざまな耐熱・絶縁材料分野で、耐熱性の向上が望まれている。例えば、耐熱・絶縁材料の用途の一つとして、発電機、高圧交流モータ、産業用直流モータ、電車モータ等の回転機分野が挙げられる。これらの高圧回転機に属するものは大容量化、高圧化への傾向があり、小形化、高耐熱性が要求される。しかも、これらの分野における耐熱性の要求特性は、大気中400℃を超えるものもある。更に、この他に耐熱性ととともに絶縁性、可撓性、機械的特性等も必要とされる。

【0004】耐熱・絶縁材料の他の用途としては、PDP用誘電体層など表示素子の絶縁体又は誘電体層、半導体層間絶縁膜、600℃低温プロセス対応Pre-Metal-Dielectric Layer(PMD)材料などの半導体素子材料、表示装置の前面板、種々の用途で用いられる耐熱性フィルムあるいは耐熱性シート、耐熱コーティング、プラスチック光ファイバー、電線被覆などを含め種々のものが挙げられる。これら用途

においては、上記の如き耐熱性、可撓性、機械的特性に加え、透明性、誘電特性等の光学的特性、電気的特性も必要とされる。更には、セラミックス複合材、セラミック-金属接着剤、 Al_2O_3 、 MgO 等のセラミックス材料との高機能化製品、他のポリマーとのブレンドによる高機能化製品などの分野の材料としても利用が試みられている。しかしながら、現在の耐熱性高分子のうち有機ポリマーに関しては、実用化されている耐熱温度は300℃以下である。

【0005】一方、シリコン樹脂、ポリボロシロキサン樹脂等の有機金属ポリマーは、ポリマーの熱安定性が高いこともあり、500℃以上の高い耐熱性を有する。ところが、有機高分子は分子構造が分岐の少ない線状構造であるのに対し、有機金属ポリマーは分岐の多い網目構造を有しており、OH基同士の脱水素縮合反応あるいは酸化反応により、巨大な三次元網目構造が形成され、その結果可撓性に乏しく、使用用途が限られたものであった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】そこで、このような有機金属ポリマーの欠点を解決するために、有機樹脂と無機材料との複合化等が試みられており、例えば無機ポリシラザン部分と有機ポリシラザン部分とからなるブロック共重合シラザンが提案されている（例えば特開平2-175726号公報）。ところが、このような複合化ポリマーも例えば機械的特性が不充分であるなどの問題があり、未だ満足できるものではなかった。

【0007】このような状況に鑑み、本発明者は、特定の繰返し単位を含むシラザン共重合体からなる高耐熱性ケイ素含有共重合ポリマーを開発した（特開平8-231727号公報及び特開平9-188765号公報）。このケイ素含有共重合ポリマーは、400℃以上の耐熱性を有し、機械的特性及び可撓性に優れた有機金属ポリマーであり、その製造も容易で、窒素中で硬化することにより透明となる特徴を持っている。したがって、高耐熱光学用途に有用な材料であるが、大気中で硬化すると、得られた硬化ポリマーは着色し、透明性の良好な膜を得ることが難しいという問題がある。このため、透明な硬化ポリマーを得るためには窒素中の硬化が必要であり、プロセスコスト及び量産面から用途への適用が難しい場合も生じている。このため、より有用性を高めるため、耐熱性を損なわず大気中での硬化処理によっても窒素中での硬化処理と同程度以上の透明性を発現することができるものを開発することが、更なる課題である。また、このような耐熱性、機械的特性、可撓性、透明性に優れたとともに、比誘電率の低いポリマーも求められている。

【0008】従って、本発明の目的は、上記の課題を解決した、即ち、400℃以上の耐熱性を有し、機械的強度及び可撓性に優れ、大気中での硬化によっても無色で

高い透明性を有し、比誘電率も低いケイ素含有共重合ポリマー及びその製造方法を提供することにある。また、本発明の他の目的は、上記優れた特性を有するケイ素含有共重合ポリマーにより形成された、耐熱性、透明性、機械的強度、可撓性に優れ、比誘電率も低いフィルムを提供することにある。

【0009】

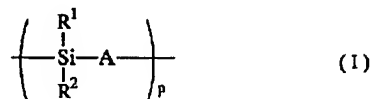
【課題を解決するための手段】本発明者は、鋭意検討を重ねた結果、前記特開平8-231727号公報及び特開平9-188765号公報で提案したポリマーの大気中での硬化処理の際の着色は、ポリマーの製造に用いられるジアミンに起因する部分が大いことが判明した。すなわち、先に開発したケイ素含有共重合ポリマーにおいては、ポリマー製造時に変性剤としてジアミンを用い、シラザン結合をポリマー中に導入するものであるが、このとき導入されたジアミン成分の硬化後の会合状態が硬化ポリマーの発色に影響していることによることが推測されるに至り、ジアミンの状態をコントロールすることにより大気中での硬化の際の着色を抑えることが可能となることに思い至った。このためには、具体的手段としてジアミンの変性量を減らすことと、反応温度を下げるのが考えられる。しかし、ジアミンは、ケイ素含有共重合ポリマーのリニア化及び重合度の制御に必要な成分であり、これを減少させると重合度が下がり、ポリマーの耐熱性、強度等の物性が低下することが考えられる。この点を補うため、新たに比較的反リニアに重合しやすいSi-O結合の導入を図り、またこのSi-O結合の導入とともにジアミン変性量の減少及び反応温度の低下により、大気中400℃の硬化においても透明な膜が得られること、しかも透明度の向上及び比誘電率の低下もみられることが判明し、本発明に到達したものである。本発明により、耐熱性ケイ素含有共重合ポリマーの工業的有用性が格段に向上したものとなる。

【0010】本発明は、以下の構成からなるものである。

(1) 数平均分子量が500~1,000,000であり、少なくとも下記一般式(I)及び(II)で表される構造単位を含むことを特徴とするケイ素含有共重合ポリマー。

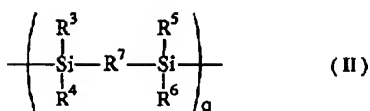
【0011】

【化14】



【0012】

【化15】



【0013】〔上式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 は、それぞれ独立にアルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルキルアミノ基、アルキルシリル基又はアルコキシ基であり、 R^7 は二価の基であり、 A はNH又はOである。また、構造単位 (I) 及び (II) はランダムであり、それぞれのモル比 p 及び q は、

$$q/(p+q)=0.01\sim0.99$$

であり、ポリマー中のSi-O結合及びSi-N結合の割合は、

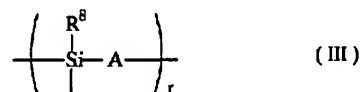
$$Si-O/(Si-N+Si-O)=0.01\sim0.99$$

である。〕

【0014】(2) ケイ素含有共重合ポリマーが更に下記一般式 (III) 及び (IV) 少なくとも一種の構造単位を含むことを特徴とする上記 (1) 記載のケイ素含有共重合ポリマー。

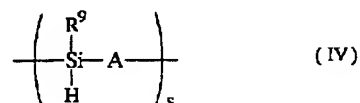
【0015】

【化16】



【0016】

【化17】



【0017】〔上式中、 R^8 及び R^9 は、それぞれ独立にアルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルキルアミノ基、アルキルシリル基又はアルコキシ基であり、 A はNH又はOである。また、ポリマー中の構造単位 (I) ～ (IV) はランダムであり、それぞれのモル比 p 、 q 、 r 及び s は以下の関係をとる。

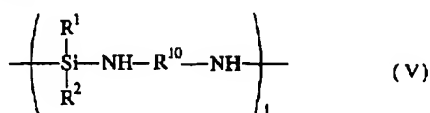
$$q/(p+q+r+s)=0.01\sim0.99$$

【0018】(3) ケイ素含有共重合ポリマーが更に下記一般式 (V)、(VI) 及び (VII) の少なくとも一種の構造単位を含むことを特徴とする上記 (1) 又は

(2) 記載のケイ素含有共重合ポリマー。

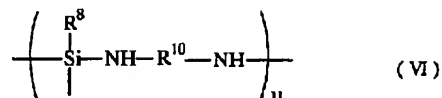
【0019】

【化18】



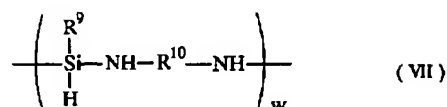
【0020】

【化19】



【0021】

【化20】

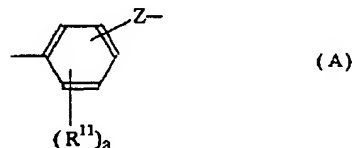


【0022】〔上式中、 R^1 、 R^2 、 R^8 及び R^9 は、それぞれ独立にアルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルキルアミノ基、アルキルシリル基又はアルコキシ基であり、 R^{10} は二価の芳香族基である。また、構造単位 (V) ～ (VII) はランダムである。〕

【0023】(4) 前記二価の芳香族基がアラルキレン基、ナフチレン基又は下記一般式 (A) で表される基であることを特徴とする上記 (1) ～ (3) のいずれかに記載のケイ素含有共重合ポリマー。

【0024】

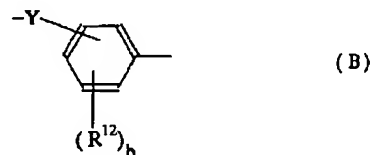
【化21】



【0025】〔上式中、 R^{11} はハロゲン原子又は低級アルキル基、 a は0～4の整数、 Z は直接結合しているか又は下記一般式 (B) で表される基である。〕

【0026】

【化22】



【0027】(式中、 R^{12} はハロゲン原子又は低級アルキル基、 b は0～4の整数、 Y は直接結合しているか又は二価の基である。〕

【0028】(5) 下記一般式 (VIII) で表されるオルガノポリハロシランと下記一般式 (IX) で表されるジシリル化合物とを少なくとも含む混合物を、適切な溶媒に分散させた水と反応させ、その後アンモニアとの反応を実施して未反応のハロシランを完全に反応させることを特徴とする上記 (1) 記載のケイ素含有共重合ポリマーの製造方法。

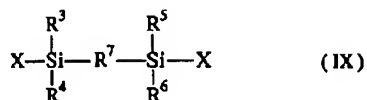
【0029】

【化23】



【0030】

【化24】



【0031】(上式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 は、それぞれ独立にアルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルキルアミノ基、アルキルシリル基又はアルコキシ基であり、 R^7 は二価の基であり、 X はハロゲン原子である。)

【0032】(6) 上記(5)に記載のケイ素含有表重合ポリマーの製造方法において、前記一般式(VIII)で表されるオルガノポリハロシラン及び一般式(IX)で表されるジシリル化合物を含む混合物が、更に下記一般式(X)及び/又は一般式(XI)で表されるオルガノポリハロシランを含み上記(2)記載のケイ素含有共重合ポリマーを製造するものであることを特徴とするケイ素含有共重合ポリマーの製造方法。

【0033】

【化25】



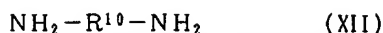
【0034】

【化26】



【0035】(上式中、 R^8 及び R^9 は、それぞれ独立にアルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルキルアミノ基、アルキルシリル基又はアルコキシ基であり、 X はハロゲン原子である。)

【0036】(7) 反応の第一段階において、前記一般式(VIII)で表されるオルガノポリハロシラン及び一般式(IX)で表されるジシリル化合物を含む混合物を、下記一般式(XII)で表されるジアミンと反応させ、次いで適切な溶媒に分散させた水とを反応させ、その後アンモニアとの反応を実施して未反応のハロシランを完全に反応させることを特徴とする上記(3)記載のケイ素含有共重合ポリマーの製造方法。



(式中、 R^{10} は二価の芳香族基である。)

【0037】(8) 前記一般式(VIII)で表されるオルガノポリハロシラン及び一般式(IX)で表されるジシリル化合物を含む混合物が、更に前記一般式(X)及び/又は一般式(XI)で表されるオルガノポリハロシランを含むことを特徴とする上記(6)又は(7)記載のケイ素含有共重合ポリマーの製造方法。

【0038】(9) 上記(1)～(4)のいずれかに記載のケイ素含有共重合ポリマーからなるフィルム。

【0039】なお、本発明によれば、好ましい態様として、更に下記のケイ素含有共重合ポリマーの製造方法が提供される。

(i) 一般式(IX)中、 R^7 の二価の基が、アラルキレン基、ナフチレン基又は前記一般式(A)で表される基であることを特徴とする前記(4)記載のケイ素含有共重合ポリマーの製造方法。

(ii) 一般式(XII)中、 R^{10} の二価の芳香族基が、アラルキレン基、ナフチレン基又は前記一般式(A)で表される基であることを特徴とする前記(5)記載のケイ素含有共重合ポリマーの製造方法。

【0040】更に、本発明によれば、より好ましい態様として下記のポリマー及びポリマーの製造方法が提供される。

① 前記一般式(I)～(VII)の構造単位において、 R^1 ～ R^6 、 R^8 及び R^9 がそれぞれ独立にメチル基又はフェニル基である前記のケイ素含有共重合ポリマー。

② 前記一般式(II)及び(V)～(VII)の構造単位において、 R^7 及び R^{10} がアリーレン基である前記のケイ素含有共重合ポリマー。

【0041】③ 前記一般式(VIII)～(XI)の構造単位において、 R^1 ～ R^6 、 R^8 及び R^9 がそれぞれ独立にメチル基又はフェニル基である前記のケイ素含有共重合ポリマーの製造方法。

④ 前記一般式(IX)及び(XII)の化合物において、 R^7 及び R^{10} がアリーレン基である前記のケイ素含有共重合ポリマーの製造方法。

⑤ 前記一般式(VIII)～(XI)の化合物において、 X がC1原子である前記のケイ素含有共重合ポリマーの製造方法。

【0042】また、本発明のケイ素含有共重合ポリマーの使用用途としては、ハードコート膜を含むコーティングフィルム及びフィルム単体などのフィルムが挙げられるが、それ以外にも、例えば以下の如き使用態様を例示することができる。

(a) 前記のケイ素含有共重合ポリマーからなるPDP背面板用及び前面板用誘電体層、PDPリブ(隔壁)用材料並びにPDP真空封止剤。

(b) 前記のケイ素含有共重合ポリマーからなる半導体素子の層間絶縁膜。

(c) 前記のケイ素含有共重合ポリマーからなるコーティング。

(d) 前記のケイ素含有共重合ポリマーからなる表示素子の前面表示板。

(e) 前記のケイ素含有共重合ポリマーからなる600℃低温プロセス対応PMD材料。

(f) 前記のケイ素含有共重合ポリマーからなる光ファイバー。

(g) 前記のケイ素含有共重合ポリマーからなる接着剤。

(h) 前記のケイ素含有共重合ポリマーからなる電線被覆。

(i) 前記のケイ素含有共重合ポリマーとセラミックスからなる複合材。

【0043】

【発明の実施の形態】以下、本発明について具体的に詳しく説明する。本発明のケイ素含有共重合ポリマーは、前記一般式(I)及び(II)、場合により(I)～(IV)或いは(I)～(VII)で表される構造単位を有し、数平均分子量が500～1,000,000の範囲にあることを特徴とする。本発明の共重合ポリマーは、前記一般式(II)、場合により更に(V)～(VII)で表される構造単位を有することから、C=C結合により結合エネルギーが上昇し、また二官能基(R⁷、場合によりR¹⁰)の導入によってポリマーの直鎖化が進行し、もちろんSi結合によって酸化安定性が高いので、400℃以上の耐熱性を有する上に、可撓性を併せ持ち、しかも三官能基の導入によって前記一般式(III)、場合により(VI)の構造単位を有することから、機械的強度が高いものとなる。更に、前記一般式(I)、(III)及び(V)～(VII)中の-NH-基並びに一般式(IV)及び(VII)中のSi-Hの存在により、加熱により硬化が進み、更に耐熱性で強度の強いものを得ることができ、またSi-O結合を有することから、硬化ポリマーは無色で透明性に優れ、しかも大気中で硬化した場合においても無色で、優れた透明性を有する硬化ポリマーを形成することができる。Si-Hを有する一般式(IV)及び(VII)の構造単位、また-NH-を有する一般式(I)、(III)、(IV)及び(V)～(VII)の構造単位が存在する場合、加熱硬化の際に硬化の制御を容易に行うことができる。

【0044】本発明のケイ素含有共重合ポリマーは、前記のように一般式(I)及び(II)、場合により(I)～(IV)、或いは(I)、(II)及び(V)～(VII)或いは(I)～(VII)で表される構造単位を有し、特に(I)或いは(III)及び(IV)で表される構造中にSi-O結合を有している点に特徴がある。なお、一般式(I)～(VII)の各構成単位の結合順序はランダムであり、また各構成要素の比p、q、r、s又はp、q、r、s、t、u、wは下記の範囲を取り得る。

【0045】 $p/(p+q+r+s)=0.01\sim0.99$ 、好ましくは0.1～0.5

$q/(p+q+r+s)=0.01\sim0.99$ 、好ましくは0.2～0.75

$r/(p+q+r+s)=0\sim0.99$ 、好ましくは0.1～0.5

$s/(p+q+r+s)=0\sim0.99$ 、好ましくは0.01～0.2

【0046】又は、

$p/(p+q+r+s+t+u+w)=0.01\sim0.99$ 、好ましくは0.1～0.5

$q/(p+q+r+s+t+u+w)=0.01\sim0.99$ 、好ましくは0.1～0.75

$(t+u+w)/(p+q+r+s+t+u+w)=0\sim0.99$ 、好ましくは0.01～0.5

$(s+w)/(p+q+r+s+t+u+w)=0\sim0.99$ 、好ましくは0.01～0.2

$(r+u)/(p+q+r+s+t+u+w)=0\sim0.99$ 、好ましくは0.1～0.75

【0047】更に、ポリマー中のSi-O結合及びSi-N結合の割合は、 $Si-O/(Si-N+Si-O)=0.01\sim0.99$

であるが、好ましくは0.1～0.95である。

【0048】次に、本発明のケイ素含有共重合ポリマーの製造方法について説明する。本発明の製造方法は、前記一般式(VIII)で表されるオルガノポリハロシランと前記一般式(IX)で表されるジシリル化合物とを含む混合物、或いは必要に応じこれに更に前記一般式(X)及び/又は一般式(XI)で表されるオルガノポリハロシランが含まれた混合物を、必要であればまず前記一般式(XII)で表されるジアミンと反応させた後、適切な溶媒に分散させた水と反応させ、その後アンモニアとの反応を実施して未反応のハロシランを完全に反応させることを特徴とする。

【0049】本発明におけるケイ素含有共重合ポリマーを製造する際に出発原料として用いられる一般式(VII I)、(X)又は(XI)で表されるオルガノポリハロシランにおいて、R¹、R²、R⁸及びR⁹は、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、アラキル基、アルキルアミノ基、アルキルシリル基又はアルコキシ基から選ばれるが、通常炭素数が1～7、好ましくは1～5、更に好ましくは1～2のアルキル基、炭素数が2～7のアルケニル基、炭素数が5～7のシクロアルキル基、アリール基が一般的であり、Xとしては通常フッ素、塩素、臭素及びヨウ素原子、好ましくは塩素原子が使用される。アリール基としてはフェニル基、トリル基、キシリル基、クメニル基、ベンジル基、フェネチル基、α-メチルベンジル基、ベンズヒドリル基、トリチル基、スチリル基、シンナミル基、ビフェニル基、ナ

フチル基等を使用することができる。アルキルシリル基（モノ、ジ、トリ置換体）、アルキルアミノ基（モノ、ジ置換体）、アルコキシ基としては、通常、炭素原子を1〜7個有するものが使用される。なお、 R^1 と R^2 は同一であってもよいし、それぞれ異なってもよい。前記一般式(VIII)で表される化合物としては、ジフェニルジクロロシランが好ましく、前記一般式(X)で表される化合物としては、フェニルトリクロロシランが好ましく、前記一般式(XI)で表される化合物としては、メチルジクロロシランが好ましい。

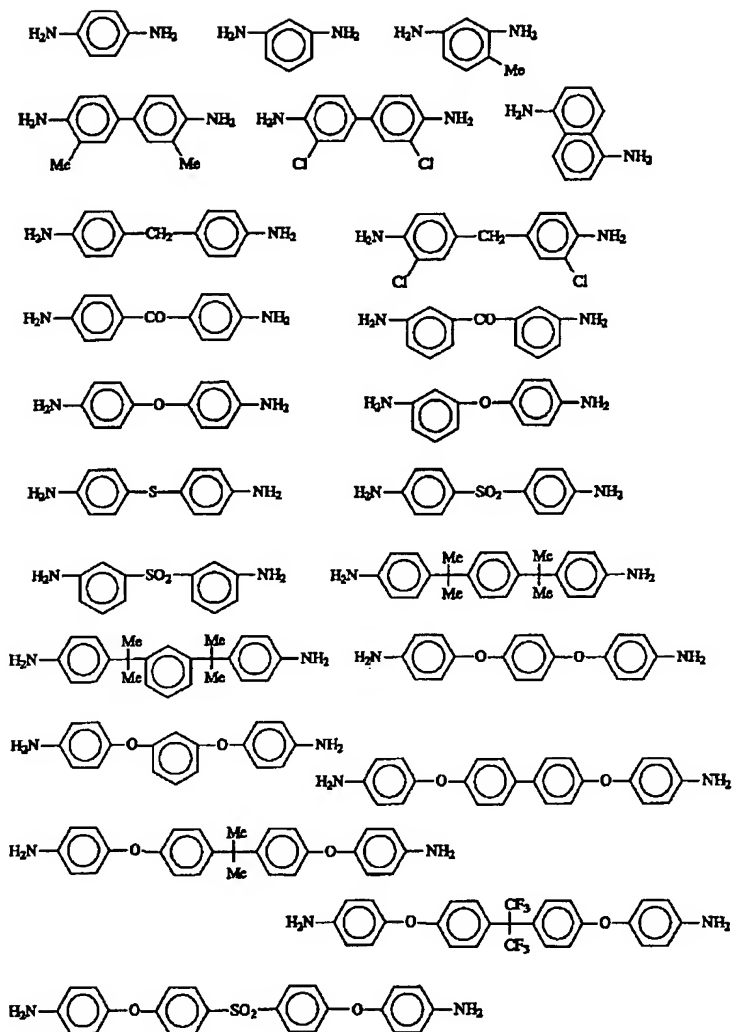
【0050】一方、本発明におけるケイ素含有共重合ポリマーを製造する際に出発原料として用いられる一般式(IX)で表されるジシリル化合物の $R^3 \sim R^6$ は、一般式(VIII)、(X)及び(XI)の R^1 、 R^2 、 R^8 及び R^9 同様、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルキルアミノ基、アルキルシリル基又はアルコキシ基から選ばれ、またXはハロゲン原子である。これらの基或いは原子の具体例は、一般式(VIII)、(X)及び(XI)で表されるオルガノポリハロシランにおける R^1 、 R^2 、 R^8 及び R^9 におけるものと同様のものが挙げられる。また R^7 の二価の基としては、アラルキレン基、ナフチレン基又は前記一般式(A)で表される基等の二価の芳香族基が好ましい。 R^7 としては、具体的には、例えばアルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基、アルキルイミノ基若しくはアルキルシリレン基等が挙げられ、アリーレン基が好ましい。

【0051】また、アリーレン基としては、フェニレン基、トリレン基、キシリレン基、ベンジリデン基、フェネチリデン基、 α -メチルベンジリデン基、シンナミリデン基、ナフチレン基等を挙げることができる。一般式(IX)で表される化合物としては、具体的には1,4-ビス(ジメチルクロロシリル)ベンゼン等が好ましい。

【0052】本発明方法においては、上記のオルガノポリハロシラン類とジシリル化合物との混合物を、必要に応じ、まず一般式(XII) $NH_2-R^{10}-NH_2$ で表されるジアミンと反応させる。一般式(XII)における R^{10} は、二価の芳香族基であり、アラルキレン基、ナフチレン基又は前記一般式(A)で表される基であることが好ましい。表1に一般式(XII)で示されるジアミンの具体例を挙げる。 R^{10} としてはこの具体例に示されるように、フェニレン基等のアリーレン基、ビフェニレン基等種々の二価の芳香族基が挙げられるが、アリーレン基が好ましいものである。なお、表1にはジアミンの具体例が示されているが、これらは単に好ましい例として示したにすぎず、本発明の一般式(XII)で表されるジアミンが表1に記載のものに限られるものではない。これらのジアミンの中では、特にパラフェニレンジアミン(p-PDA)、メタフェニレンジアミン(m-PDA)、4,4'-ジフェニルジアミノエーテル(オキシジアニリン、ODA)が好ましい。

【0053】

【表1】



【0054】また、反応溶媒としては、ルイス塩基及び非反応性溶媒の単独あるいは混合物のいずれを使用してもよい。この場合、ルイス塩基としては、例えば3級アミン類(トリメチルアミン、ジメチルエチルアミン、ジエチルメチルアミン、及びトリエチルアミン等のトルアルキルアミン、ピリジン、ピコリン、ジメチルアリニン及びこれらの誘導体)、立体障害性の基を有する2級アミン類、フォスフィン、スチピン、アルシン及びこれらの誘導体等(例えばトリメチルフォスフィン、ジメチルエチルフォスフィン、メチルジエチルフォスフィン、トリエチルフォスフィン、トリメチルアルシン、トリメチルスチピン、トリメチルアミン、トリエチルアミン等)を挙げることができる。中でも、低沸点でアンモニアより塩基性の小さい塩基(例えばピリジン、ピコリン、トリメチルフォスフィン、ジメチルエチルフォスフィン、メチルジエチルフォスフィン、トリエチルフォスフィン)が好ましく、特にピリジン及びピコリンが取扱上及び経済上から好ましい。

【0055】また、非反応性溶媒としては、脂肪族炭化水素、脂環式炭化水素、芳香族炭化水素の炭化水素溶媒；ハロゲン化メタン、ハロゲン化エタン、ハロゲン化ベンゼン等のハロゲン化炭化水素；脂肪族エーテル、脂環式エーテル等のエーテル類が使用できる。これらの中でも好ましいのは、塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、ブロモホルム、塩化エチレン、塩化エチリデン、トリクロロエタン、テトラクロロエタン等のハロゲン化炭化水素、エチルエーテル、イソプロピルエーテル、エチルブチルエーテル、ブチルエーテル、1，2-ジオキシエタン、ジオキサン、ジメチルジオキサン、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン等のエーテル類、ペンタン、ヘキサン、イソヘキサン、メチルペンタン、ヘプタン、イソヘプタン、オクタン、イソオクタン、シクロペンタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、N-メチル-2-ピロリドン、ジグライム等の炭化水素である。これらの溶媒のう

ち、安全性などの点から、ジクロロメタン、キシレン及びN-メチル-2-ピロリドンが好ましい。また、ピリジン/ジクロロメタン混合溶媒も好ましいものである。

【0056】本発明方法では、最初に前記一般式(VII I)、及び必要であれば一般式(IX)及び(X)で表されるオルガノポリハロシランと一般式(XI)で表されるジシリル化合物とを有機溶媒中で混合し、続いて必要であればまず前記一般式(XII)で表されるジアミンを反応させるが、オルガノポリハロシランとジシリル化合物との混合割合は、モル比で1:99~99:1の範囲内であればよく、好ましくは90:10~10:90であり、更に好ましくは80:20~40:60である。また、上記両ハロケイ素化合物とジアミンとの使用割合は、モル比で100:0~10:90の範囲であればよいが、好ましくは100:0~25:75であり、更に好ましくは100:0~40:60である。また、ジアミンによるアミン変性量としては、両ハロケイ素化合物の理論反応量の0~50mol%とするのが好ましい。溶媒中のハロケイ素化合物の濃度は任意に選択することができるが、1~25重量%の範囲とするのがよい。温度は反応系が液体となる範囲(典型的には-40℃~300℃)ならいずれでもよい。また、圧力は一般的には常圧~加圧下であるが、窒素加圧下がよい。

【0057】前記ハロケイ素化合物とジアミンとの反応を実施した後、或いはジアミンとの反応を行うことなくハロケイ素化合物に適宜の溶媒に分散させた水を加えて反応させ、Si-O結合を生成させる。このとき水を分散させる溶媒としては、上記のジアミンとの反応における溶媒と同様のものを用いることができる。特にピリジン及びピコリンが取扱上及び経済上から好ましい。また、水との反応においては、反応系への水の注入速度がポリマーの生成に大きな影響を与える。注入速度が速い場合には、ポリマーの生成が十分に行われない場合がある。水の注入速度としては、0.1mol H₂O/min以下が望ましい。更に、反応温度もポリマーの生成に重要な役割を果たす。ハイドロリシス反応の温度は、通常-40℃~20℃、より好ましくは-20℃~5℃である。反応温度が高い場合、ポリマーの生成が十分に行われない場合がある。

【0058】水との反応が終了した後、アンモニアを加えてアミノリシス反応を実施し、ハロシランを完全に反応させる。この場合の反応溶媒、反応温度等の条件は、前段のジアミンの場合と同じである。アンモニアの添加量は、反応しないで残っているハロゲン原子の量によって決まる。即ち、ハロケイ素化合物のアンモノリシスに必要な理論量は、添加したジアミンの量水の量から計算できるが、アンモニアは過剰になっても構わないため、通常理論量より過剰な量で用いられる。圧力は一般的に常圧下から加圧下であるが、窒素加圧下が好ましい。本反応においてHClが生成するが、これはトリエ

チルアミンあるいはアンモニア等の塩基で塩を作り、目的物質と分離することができる。このようにして製造された共重合ポリマーと副生塩化アンモニウム或いはアミン塩を分別し、この母液を減圧下で溶媒を除去すれば、共重合ポリマーが得られる。

【0059】本発明の方法によると、前記一般式(I)及び(II)、場合により(I)~(IV)、或いは(I)、(II)及び(V)~(VII)、或いは(I)~(VII)で表される構造単位を有し、数平均分子量が500~1,000,000の範囲にある新規なケイ素含有共重合ポリマーが容易に得られる。なお、このポリマーは脂肪族炭化水素、脂環式炭化水素、芳香族炭化水素の炭化水素溶媒、ハロゲン化炭化水素、エーテル類、アルコール、エステル、ケトン等の一般的有機溶媒に可溶である。

【0060】また、本発明方法によって得られた共重合ポリマーは、高い耐熱性と、優れた機械的強度を持つ成形体にすることができる。例えば、共重合体をガラス基板上に塗布し、大気中或いは窒素、アルゴン等の不活性雰囲気中で、例えば250℃から550℃で、0.05から2.0時間焼成すればコーティングフィルムが得られ、またこれをガラス基板から剥離することによりフィルム単体を得ることができる。これらフィルムは、高温に耐え、優れた機械的特性と可撓性を備え、ほぼ或いは完全な無着色で透明性に優れ、低比誘電率を有するフィルムである。

【0061】

【実施例】以下、実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明の技術的範囲がこれらにより限定されるものではない。

【0062】恒温槽内に設置した反応容器内を乾燥窒素で置換した後、キシレン1000mlにフェニルトリクロロシラン(PhSCl₃)47gr(0.222mol)、ジフェニルジクロロシラン(Ph₂SiCl₂)56gr(0.222mol)、メチルジクロロシラン(MeSiCl₂)3.8gr(0.033mol)及び1,4-ビス(ジメチルクロロシリル)ベンゼン50gr(0.19mol)を溶解させたものを投入した。次に、反応容器内温度を-5℃に設定し、所定の温度に溶液が達したら、DDE(ジアミノジフェニルエーテル)3.56gr(0.0178mol)を投入し一時間攪拌し反応させた。その後、反応で生成したDDEの塩酸塩生成を潰すためトリエチルアミン40grをキシレン500mlに溶解し反応容器に注入した。注入後、1時間攪拌を継続した。反応容器内の温度を-5℃に維持したまま、水(H₂O)13.0gr(0.722mol)をピリジン1000mlに溶解させた溶液を、約30ml/minの速度で反応容器に注入した。この時、注入とともにハロシランと水との反応が起こり、容器内温度が-2℃まで上昇した。水とピリジン混合溶液

の注入が終了した後、1時間攪拌を継続した。その後、未反応のクロロシランを完全に反応させる目的でアンモニアを2Nl/minの速度で10分間注入し攪拌した。アンモニアの添加とともに塩化アンモニウムの白色沈殿の生成が確認された。反応終了後、乾燥窒素を吹き込み未反応のアンモニアを除去した後、窒素雰囲気下で加圧濾過し、濾液約2300mlを得た。この濾液を減圧下で溶媒置換したところ、105grの僅かに黄色く着色した透明な高粘性樹脂が得られた。

【0063】得られた樹脂の数平均分子量は2,100であった。またIRスペクトル分析の結果、波数3350 cm^{-1} にN-H基に基づく吸収；2160 cm^{-1} にSi-Hに基づく吸収；1140 cm^{-1} にSi-Phに基づく吸収；1060-1100 cm^{-1} にSi-Oに基づく吸収；1020-820 cm^{-1} にSi-H及びSi-N-Siに基づく吸収；3140、2980、1270 cm^{-1} にC-Hに基づく吸収810、780 cm^{-1} にベンゼン環のC-Hに基づく吸収を示すことが確認された。

【0064】さらにこのポリマーの $^1\text{H-NMR}$ （プロトン核磁気共鳴吸収）スペクトルを分析したところ、 δ 7.2ppm (br, C_6H_5)、 δ 4.8ppm (br, SiH)、 δ 1.4ppm (br, NH)、 δ 0.3ppm (br, SiCH_3)の吸収が確認され、目的物質が得られたものと判断された。

【0065】次にこのポリマーの物性を調べた。このポリマーをガラス基板上に50ミクロンの厚さに塗布し、大気中400℃、1時間及び窒素中500℃、1時間の条件でそれぞれ硬化させ、透過率及び比誘電率の測定を実施した。その結果、クラックの発生及び剥離もなく、透過率はいずれも97%であり耐熱温度も550℃以上の非常に優れた透過性と耐熱性を示した。

【0066】比較例

特開平9-188765号公報の実施例1に記載された方法にしたがってケイ素含有共重合ポリマーを合成し、

ガラス基板上に塗布後硬化し、実施例1と同様に試験を実施した。その結果、大気中で400℃、1時間硬化したものの透過率は40%、窒素中500℃、1時間硬化したものの透過率は93%であった。また、大気中400℃、1時間硬化及び窒素中400℃1時間硬化した膜の比誘電率は3.08及び3.0であった。

【0067】実施例1及び比較例の結果から、Si-O結合の導入により、大気中での透過率の著しい改善が認められた。実施例1で得られたポリマーは、ポリイミドを超える耐熱性とポリメチルメタクリレート(PMMA)以上の透過性を持つものである。現存する樹脂にこのような耐熱性及び光透過性をもつものは存在せず、したがって、高耐熱光学用途（プラズマディスプレイの誘電体層等）等幅広い適用が可能である。また、従来耐熱性フィルムとして広く利用されていたポリイミドフィルムに比べ耐熱性、光透過率に優れ、比誘電率も低いため、ポリイミドフィルムに代わる材料としての利用が可能である。

【0068】また、電気物性の一例として窒素中400℃、500℃、600℃で各々1時間硬化した実施例1のポリマーの硬化膜の比誘電率を測定した結果、それぞれ2.72、2.71、2.54と低誘電率であった。これらの耐熱性及び比誘電率、透明性から、実施例1のポリマーは、次世代半導体層間絶縁膜、PDP用誘電体用途としての適用が可能である。

【0069】実施例2～4

水の添加量と使用ジアミンの種類と変性量を表2に示す条件に変更したこと以外は、実施例1と同様にしてケイ素含有耐熱ポリマーを得た。さらに、得られたポリマーの透過率測定を実施例1と同様に行った。結果を表3に示す。

【0070】

【表2】

	水の添加量 (mol%)	ジアミン種類	ジアミン変性量 (mol%)	数平均分子量
実施例1	93.5	DDE	5.0	2,100
実施例2	93.5	P・PDA	5.0	2,050
実施例3	93.5	—	0	2,200
実施例4	70.0	DDE	25.0	1,800
比較例	0	P・PDA	50.0	850

【0071】

【表3】

	透過率 (%)	
	大気中 400℃、1 時間硬化	窒素中 500℃、1 時間硬化
実施例 1	97	97
実施例 2	97	97
実施例 3	97	97
実施例 4	95	96
比較例	40	93

【0072】なお、実施例1～4及び比較例のポリマーの比誘電率を比較するため、各々のポリマーを大気中及び窒素中で400℃、1時間硬化して、比誘電率の測定

を行った。結果を表4に示す。

【0073】

【表4】

	比誘電率	
	大気中 400℃、1 時間硬化	窒素中 400℃、1 時間硬化
実施例 1	2.75	2.72
実施例 2	2.74	2.73
実施例 3	2.73	2.74
実施例 4	2.83	2.81
比較例	3.08	3.00

【0074】

【発明の効果】以上述べたように、本発明により、大気中での硬化によっても550℃程度の高耐熱性、97％程度の高光透過率、及び低い比誘電率を有し、機械的強

度も強く、可撓性を示すポリマーを得ることができ、窒素雰囲気などの特別の条件を設定する必要がないため、低コストで、種々の用途での工業的利用が可能となる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4F071 AA65 AF30 AF40 AF45 BB02
BC01
4J035 BA01 CA02N CA021 HA02
HA03 HB03